



TITLE:

中性分子と固体表面との交換相互作用(「表面電子系の理論」報告,基研短期研究会)

AUTHOR(S):

中村, 孝

CITATION:

中村, 孝. 中性分子と固体表面との交換相互作用(「表面電子系の理論」報告,基研短期研究会). 物性研究 1976, 26(3): C30-C32

ISSUE DATE:

1976-06-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/89197>

RIGHT:

p 番目の面におけるスピン波の局所状態密度は, $N_{//}$ を界面に平行な面内の site の数として,

$$\rho_p(E) = -\frac{\text{sgn}(E)}{N_{//}\pi} \sum_{\mathbf{k}_{//}} \text{Im} [G_{p,p;\mathbf{k}_{//}}(E+i0)]$$

で与えられ, 更にスピン波近似のもとでの p 番目の面におけるスピンの零点収縮は

$$(\Delta S)_p = \begin{cases} \int_{-\infty}^0 \rho_p(E) dE \\ (p=0, 1, 2, \dots; p=-2, -4, \dots) \\ \int_0^{\infty} \rho_p(E) dE \\ (p=-1, -3, \dots) \end{cases}$$

と表わされる。これらの量についてのくわしい数値計算も今後行なっていく予定である。

中性分子と固体表面との交換相互作用

北大触媒研究所 中 村 孝

固体表面の電子状態と関連して論じられなければならないもろもろの問題のひとつに物理吸着力の問題がある。物理吸着力による吸着ポテンシャルを, 固体表面と吸着分子間の距離 z の関数として表わすと, およそ図1のようになる。 z の大きい部分では, 静電的引力あるいは反発力, 静電的分極による引力, および London 分散力(引力)のような, 固体表面と分子間の電子雲の重なりを必要としない long range な相互作用¹⁾のみが働くが, $z = z_m$ のポテンシャル極小の付近では, 交換相互作用(反発力), またときには charge transfer 力(引力)のような short range な相互作用も加わってくる。なお, 図1のポテンシャル極小の深さ, つまり吸着エネルギーは, 通常100分の1 eV 程度で, 化学吸着力のそれに比べると格段に小さい。

分子の吸着状態を論じるには、このポテンシャルの極小付近の知識が特に重要である。分子間力理論の分野においても、分子間ポテンシャルの極小付近をシステムティックに取扱う摂動論的理論が、10年ほど前よりいろいろ展開されている。²⁾ その場合、

i) 波動関数の反対称性が保たれてくはならないこと（交換相互作用をも取扱うのだから）

ii) 軌道関数の非直交性の問題（short range 相互作用には軌道関数の重なりが本質的）

iii) ベースの波動関数の over-completeness の問題
などの新しい要素が摂動論的計算において考慮されなくてはならない点²⁾、long range 相互作用のみを扱う従来の分子間力理論¹⁾と大きく異なる。

ここでは、固体表面と分子の相互作用を同様なテクニックを用いて論じる。固体側をNFE金属とし、分子を希ガス、たとえばヘリウムとすると系の基底状態の波動関数は、

$$|a^{\uparrow} a^{\downarrow} k_1^{\uparrow} k_1^{\downarrow} k_2^{\uparrow} k_2^{\downarrow} \cdots k_N^{\uparrow} k_N^{\downarrow}\rangle \quad (1)$$

という形の、分子の軌道 a と固体の Bloch 軌道から構成されるものになる。(1)より作られるいろいろの励起状態が、摂動によって混じってくる。さて、

a) 1次の摂動エネルギー項として、通常の静電的（クーロン）相互作用および交換相互作用が現れる。

b) 2次の摂動エネルギー項として、通常の静電的分極による引力（これは金属表面電場による希ガスの分極による）、および分散力に加えて、軌道関数間の重なり積分に関係した項が現れる。この項は2次の交換エネルギーとか exchange polarization energy と呼ばれるものである。

c) 励起状態波動関数の中に、分子側より金属に電子が移動した電子配置のものを含めると（この場合、波動関数の over-completeness に関連した問題が起こるが）、

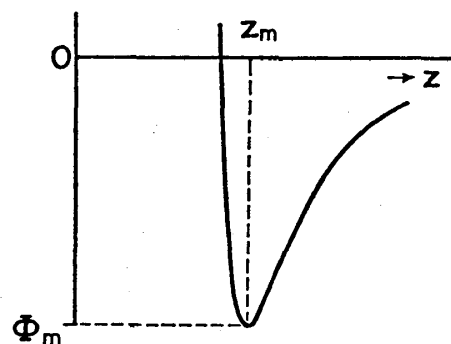


図 1

charge transfer 力が現われる。金属の示す吸着力の重要な要素として, charge transfer 力を考える人たちもいる。

理論の詳細と数値的なことは(実際の計算に当っては, 金属と分子間の行列要素の計算を Pollard³⁾ のモデルに基いて行なっている), 別の機会に譲る。⁴⁾

参 考 文 献

- 1) 中村, 舘脇: 日本物理学会誌, 28 巻 10 号 (1973) p. 836.
- 2) Musher and Amos: J. Chem. Phys. 164 (1967) p. 31,
- 3) Pollard: Phys. Rev. 60 (1941) p. 578.
- 4) 中村, 舘脇: 未発表

金属表面上の吸着層の電子構造

東大理 塚 田 捷

単一の吸着粒子と金属表面との相互作用については色々の立場からの理論的研究がなされているが,¹⁾ 吸着粒子間の相互作用²⁾についてはよく調べられていない。粒子間相互作用は長距離的($\sim \cos k_F R/R^3$)な裾をもつ³⁾ので, 一般の被覆度 θ については吸着層全体としての電子構造を求める事が必要となる。ここではNewns⁴⁾ の用いた Anderson 模型の場合に, CPA 法を利用して吸着層のグリーン関数を計算してみよう。全系のハミルトニアンを,

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{i\sigma} \epsilon_{i\sigma} a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} E(\mathbf{k}) C_{\mathbf{k}\sigma}^+ C_{\mathbf{k}\sigma} \\ & + \sum_{\mathbf{k}i\sigma} (V_i(\mathbf{k}) C_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{i\sigma} + \text{h.c.}) \end{aligned} \quad (1)$$